

JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION

(A)

(11) Publication number : 10-011799
(43) Date of publication of application : 16.01.1998

(51) Int. Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

C09B 47/04

C23C 14/06

(21) Application no. 08-158147 (71) Applicant MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22) Date of filing : 19.06.1996 (72) Inventor YANAGIMACHI MASATOSHI
: SASAGAWA TOMOYOSHI
HIROSE SUMIO

(54) [Title of the Invention] Optical Recording Medium

(57) [Abstract]

[Means for Solution] An optical recording medium comprised of a substrate 1 on which at least a recording layer 2 and a light reflecting layer 3 are formed, said optical recording medium characterized in that said light reflecting layer is mainly comprised of silver and has an average crystal particle size of 200 to 600Å.

[Effects] According to the present invention, it is possible to provide a light recording medium having excellent recording and reproducing characteristics and excellent in durability.

[CLAIMS]

[Claim 1] An optical recording medium comprised of a substrate on which at least a recording layer and a light reflecting layer are formed, said optical recording medium characterized in that said light reflecting layer is mainly comprised of silver and has an average crystal particle size of 200 to 600Å.

[Claim 2] An optical recording medium as set forth in claim 1, wherein the recording layer consists of a phthalocyanine dye.

[Claim 3] An optical recording medium as set forth in claim 1 or 2, wherein the substrate is provided with a recording layer, a light reflecting layer, and a protective layer in that order.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to an optical recording medium, more particularly an optical recording medium which has a light reflecting layer.

[0002]

[Prior Art] In recent years, write-once or recordable compact disks (CD) (CD-R) meeting the specifications of compact disks have been proposed as optical recording media comprised of substrates having light reflecting layers (for example, *Nikkei Electronics* No. 465, p. 107, January 23, 1989 issue). This optical recording medium, as shown in FIG. 1, is comprised of a substrate 1 on which a recording layer 2, a light reflecting layer 3, and a protective layer 4 are formed in that order. The recording layer of the optical recording medium is irradiated by a semiconductor laser or other laser light at a high power. Therefore, the recording layer undergoes a physical or chemical change and information is recorded in the form of pits. By irradiating low power laser light to the formed pits and detecting the reflected light, the information

of the pits can be reproduced.

[0003] On the other hand, compact disks, laser disks, and other read only optical recording media being used instead of music records have the music information recorded beforehand on the surface of the substrates in the form of pits and are structured as substrates on which Al or Au or other light reflecting layers and protective layers for protecting the same are formed. This is basically the same structure as a write-once or recordable CD except for the provision of the recording layer instead of the bit part of the substrate surface. A CD-R finished being recorded on can be played back by an ordinary CD player in the same way as a read only CD.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The CD-Rs currently marketed are produced by successively providing a transparent substrate with a recording layer comprised of an organic dye, a light reflecting layer comprised of a metal, and a protective layer comprised of a UV curing resin in that order. As the light reflecting layer, since there is the recording layer with absorption at the wavelength of the laser light, normally the high reflectivity Au is used as the light reflecting layer. Gold, however, is expensive, so this is becoming a problem in terms of costs. On the other hand, when using silver, copper, or another metal which is inexpensive compared with gold, but has high reflectivity on a par with gold or alloys mainly comprised of the same as the light reflecting layer, a drop in reflectivity due to corrosion of the light reflecting layer or a change in the disk characteristics such as the error rate easily occur, so it was difficult to produce durable CD-Rs.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The present invention has as its object to solve the above problems in the prior art and provide a low cost CD-R by maintaining durability equivalent

to that of a CD-R using high corrosion resistance gold as a light reflecting layer and using a reflective layer comprised mainly of a cheaper metal, in particular silver, as the light reflecting layer.

[0006] The present inventors engaged in intensive studies to solve the above problem and as a result propose the present invention. That is, the problem is solved by the following aspects of the invention:

(1) An optical recording medium comprised of a substrate on which at least a recording layer and a light reflecting layer are formed, said optical recording medium characterized in that said light reflecting layer is mainly comprised of silver and has an average crystal particle size of 200 to 600Å, (2) an optical recording medium as set forth in (1), wherein the recording layer consists of a phthalocyanine dye, and (3) an optical recording medium as set forth in (1) or (2), wherein the substrate is provided with a recording layer, a light reflecting layer, and a protective layer in that order.

[0007]

[Embodiments of the Invention] The concrete configuration of the present invention is explained below. The optical recording medium of the present invention has a light reflecting layer on a substrate. The "optical recording medium" indicates both a read only optical read only medium on which information is recorded in advance and an optical recording medium able to record and reproduce information. Here, however, as a suitable example, the explanation is given with reference to the latter optical recording medium able to record and reproduce information, in particular an optical recording medium comprised of a substrate on which a recording layer, light reflecting layer, and protective layer are formed in that order. This optical recording medium has a four-layer structures as shown in FIG. 1. That is, the substrate 1 is formed with the

recording layer 2, the light reflecting layer 3 is formed in close contact above it, and the protective layer 4 covers the light reflecting layer 3.

[0008] The material of the substrate of the present invention basically need only be transparent to the wavelength of the recording light and reproduction light. For example, a polycarbonate resin, vinyl chloride resin, polymethyl methacrylate or other acrylic resin, polystyrene resin, epoxy resin, or other polymeric material or glass or another inorganic material is used. Such substrate materials are fabricated into disk shaped substrates by injection molding etc. Grooves may be formed in the substrate surface if needed.

[0009] As the recording layer in the present invention, one containing a dye is preferable. More preferably, the dye is a phthalocyanine dye. In particular, a phthalocyanine dye having a substituent, having a metal atom at its center, and able to dissolve in an organic solvent is used. As this substituent, a nonsubstituted alkyl group, aryl group, unsaturated alkyl group, alkoxyl group, aryloxy group, unsaturated alkoxyl group, alkylthio group, arylthio group, unsaturated alkylthio group, carboxyl group, carboxylic-acid amide group, silyl group, amino group, etc. may be mentioned.

[0010] As more concrete examples of the aforementioned substituent, as an alkyl group, a methyl group, ethyl group, n-propyl group, n-butyl, isobutyl group, n-pentyl group, neopentyl group, isoamyl group, 2-methylbutyl, n-hexyl group, 2-methylpentyl group, 3-methylpentyl group, 4-methylpentyl group, 2-ethylbutyl, n-heptyl group, 2-methylhexyl group, 3-methylhexyl group, 4-methylhexyl group, 5-methylhexyl group, 2-ethylhexyl group, 3-ethylpentyl group, n-octyl group, 2-methylheptyl group, 3-methylheptyl group, 4-methylheptyl group, 5-methylheptyl group, 2-ethylhexyl group, 3-ethylhexyl

group, n-nonyl group, n-decyl group, n-dodecyl group, and other primary alkyl groups, an isopropyl group, sec-butyl group, 1-ethylpropyl group, 1-methylbutyl group, 1,2-dimethylpropyl group, 1-methylheptyl group, 1-ethylbutyl group, 1,3-dimethylbutyl group, 1,2-dimethylbutyl group, 1-ethyl-2-methylpropyl group, 1-methylhexyl group, 1-ethylheptyl group, 1-propylbutyl group, 1-isopropyl-2-methylpropyl group, 1-ethyl-2-methylbutyl group, 1-propyl-2-methylpropyl group, 1-methylheptyl group, 1-ethylhexyl group, 1-propylpentyl group, 1-isopropylpentyl group, a 1-isopropyl-2-methylbutyl group, 1-isopropyl-3-methylbutyl group, 1-methyloctyl group, 1-ethylheptyl group, 1-propylhexyl group, 1-isobutyl-3-methylbutyl group, and other secondary alkyl groups, a tert-butyl group, tert-hexyl group, tert-amino group, tert-octyl group, or other tertiary alkyl groups, a cyclohexyl group, 4-methylcyclohexyl group, 4-ethylcyclohexyl group, 4-tert-butylcyclohexyl group, 4-(2-ethylhexyl)cyclohexyl group, bornyl group, isobrunyl group, adamantane group, or other cycloalkyl groups etc.; as an aryl group, a phenyl group, ethylphenyl group, butylphenyl group, nonylphenyl group, naphthyl group, butylnaphthyl group, nonylnaphthyl group, etc.; and as an unsaturated alkyl group, an ethylene group, propylene group, butylene group, hexene group, octene group, dodecene group, cyclohexene group, butylhexene group, etc. may be mentioned.

[0011] Moreover, these alkyl groups, aryl groups, and unsaturated alkyl groups may be substituted by a hydroxyl group, halogen group, etc. or may be substituted by the aforementioned alkyl groups and aryl groups through atoms such as oxygen, sulfur, and nitrogen. As an alkyl group or an aryl group substituted through oxygen, a methoxymethyl group, methoxyethyl group, ethoxymethyl group, ethoxyethyl group,

butoxyethyl group, ethoxyethoxyethyl group, phenoxyethyl group, methoxypropyl group, ethoxypropyl group, methoxyphenyl group, butoxyphenyl group, polyoxyethylene group, polyoxyethylene group, polyoxypropylene group, etc.; as an alkyl group or an aryl group substituted through sulfur, a methylthioethyl group, ethylthioethyl group, ethylthiopropyl group, phenylthioethyl group, methylthiophenyl group, butylthiophenyl group, etc.; and as an alkyl group or an aryl group substituted through nitrogen, a dimethylaminoethyl group, diethylaminoethyl group, diethylaminopropyl group, dimethylaminophenyl group, dibutylaminophenyl group, etc. may be mentioned. On the other hand, as a central metal of a phthalocyanine dye, a divalent metal is desirable.

Specifically, Ca, Mg, Zn, Cu, Ni, Pd, Fe, Pb, Co, Pt, Cd, Ru, etc. may be mentioned. Moreover, it may be a metallic oxide such as a vanadyl group (VO).

[0012] Moreover, the above-mentioned phthalocyanine dye may in accordance with need be comprised of two or more types of phthalocyanine dyes mixed together and may include a light absorbent, combustion improver, quencher, UV absorbent, adhesive, resin binder, or other additive mixed in or as a substituent.

[0013] The light absorbent spoken of here has absorption at the wavelength of the recording light and raises the sensitivity of a phthalocyanine dye film. An organic dye is desirable. For example, a naphthalocyanine dye, porphyrin dye, azo dye, pentamethine cyanine dye, squarylium dye, pyrylium dye, thiopyrylium dye, azulanium dye, naphthoquinone dye, anthraquinone dye, indophenol dye, triphenylmethane dye, xanthene dye, indanthrene dye, indigo dye, thioindigo dye, merocyanine dye, thiazine dye, acridine dye, oxazine dye, etc. are often used. Among these, a naphthalocyanine dye is particularly preferable from the standpoint of the absorbed

wavelength area. These dyes may further be used mixed together.

[0014] As examples of a combustion improver, a metal-based anti knocking agent tetraethyl lead, tetramethyl lead, and other lead compounds, cymantrene ($\text{Mn}_3(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$) and other Mn compounds, the metallocene compound iron bis(cyclopentadienyl) complex (ferrocene) and Ti, V, Mn, Cr, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Zr, Lu, Ta, W, Os, Ir, Sc, Y, and other bis(cyclopentadienyl) metal complexes can be mentioned. Among these, ferrocene, rutenocene, osmocene, nickelocene, titanocene and their derivatives have a good combustion improving effect. As iron metallic compounds, besides metallocene, iron formate, iron oxalate, iron laurate, iron naphthenate, iron stearate, iron butyrate, and other organic acid iron compounds, acetylacetonate iron complex, phenanthroline iron complex, bispyridine iron complex, ethylenediamine iron complex, ethylenediaminetetraacetic acid iron complex, diethylenetriamine iron complex, diethyleneglycol methyl ether iron complex, diphosphino iron complex, dimethylglyoxylate iron complex, and other chelate iron complexes, a carbonyl iron complex, cyano iron complex, ammine iron complex, or other iron complex, ferric and ferrous chloride, ferric and ferrous bromide, and other halogenated iron or iron nitrate, iron sulfate, and other inorganic iron salts or iron oxide etc. may be mentioned. The iron metallic compounds used here is preferably one which can dissolve in an organic solvent and is excellent in humidity and heat resistance and light resistance. In particular, an acetylacetonato iron complex, iron-carbonyl complex, etc. are extremely preferable in the point of enabling good solubility. If needed, the above-mentioned combustion improver may have a substituent introduced, may be mixed, or may include a binder or other additive.

[0015] These dyes are formed into a film on the substrate by spin coating, casting, sputtering, chemical vapor deposition, vacuum deposition, etc. In the present invention, in order to form the dye film in a specific shape at the pit section and the groove section, spin coating is most suitable.

[0016] In spin coating, a coating solution in which the dye is dissolved or dispersed is used. At this time, the solvent is preferably selected from ones not damaging the substrate. For example, n-hexane, n-octane, isooctane, or another aliphatic hydrocarbon solvent, cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane, propylcyclohexane, dimethylcyclohexane, diethylcyclohexane, or another cyclic-hydrocarbon solvent, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, or another aromatic hydrocarbon solvent, chloroform, carbon tetrachloride, dichloromethane, 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol, or another halogenated hydrocarbon solvent, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, diacetone alcohol, or another alcohol solvent, dioxane, tetrahydrofuran, diethyl ether, dibutyl ether, diisopropyl ether, or another ether solvent, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, or another cellosolve solvent, acetone, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, or another ketone solvent, ethyl acetate, methyl acetate, butyl acetate, or another ester solvent, etc. may be mentioned. These organic solvents may be used alone or in mixtures of two or more types.

[0017] In formation of a phthalocyanine dye film, among the above-mentioned coating solvents, it is possible to use n-octane, ethylcyclohexane, dimethylcyclohexane, or another organic solvent having a boiling point of about 120 to 140°C alone or one of these plus dioxane, xylene, toluene, propylcyclohexane, etc. mixed in a volume ratio of about 0.1 to 10%.

[0018] As the preferable coating conditions, for example, the dye solution is coated under an environment of a temperature

of $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ at an initial low speed (100 to 1000 rpm) for 1 to 10 seconds, then immediately dried under the same environment at a high speed (2000 to 5000 rpm) for 10 to 60 seconds, whereby a uniform dye film can be formed. Moreover, in accordance with need, it is possible to form not just one recording layer, but a plurality of layers of dyes. The thickness of the recording layer is about 10 to 200 nm.

[0019] Next, a light reflecting layer is formed on the recording layer. In the present invention, it is desirable to use a metal film mainly comprised of silver as the light reflecting layer and make the average crystal particle size of the silver 200 to 600Å, preferably 300 to 500Å. The particle size can be measured with a transmission electron microscope (TEM) etc.

[0020] When the crystal particle size of the silver reflecting layer is smaller than 200Å, the reflectivity becomes lower and reproduction sometimes becomes impossible. Moreover, when the crystal particle size is larger than 600Å, when performing an 80°C 85%RH humidity and heat resistance test, large numbers of defects occur due to agglomeration of the silver etc. In the worst case, reproduction becomes impossible. As the thickness of the silver reflecting layer, one in the range of 700 to 1500Å, preferably 800 to 1200Å, is preferable.

[0021] As the method of forming the reflecting layer, for example, the methods of forming a thin film by sputtering, chemical vapor deposition, vacuum deposition, ion plating, etc. may be mentioned. Among these, sputtering is the technique used most often. The crystal particle size of the silver reflecting layer can be controlled by suitably setting the amount of addition of impurities in the silver or the above-mentioned film forming conditions.

[0022] As impurities, it is possible to add metals selected from the group comprised of indium, rhodium, palladium, platinum, titanium, molybdenum, tantalum, zirconium, vanadium,

tungsten, copper, zinc, and nickel alone or in mixtures. As the amount added, if too large, the crystal particle size will become smaller, but the reflectivity will end up falling, so about 0.1 to 5atm% is suitable. Note that as the sputter power is made larger or the gas pressure is made lower, there is a tendency for the crystal particle size to become smaller, so it is possible to easily determine the suitable sputter power or gas pressure experimentally.

[0023] Moreover, in order to raise the reflectivity or to improve the adhesion, a reflection amplifying layer, adhesive layer, or other intermediate layer may be provided between the recording layer and reflecting layer. As the material used for the intermediate layer, one having a large refractive index at the wavelength of the reproduction light is desirable. For example, as an inorganic material, there are Si_3N_4 , AlN , ZnS , a ZnS and SiO_2 mixture, SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , ZnSe , Sb_2S_3 , etc. These materials may be used alone or mixed together. On the other hand, as an organic material, a cyanine dye, phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, porphyrin dye, azo dye, squarylium dye, pyrylium dye, thiopyrylium dye, azulanium dye, naphthoquinone dye, anthraquinone dye, indophenol dye, triphenylmethane dye, xanthene dye, indanthrene dye, indigo dye, thioindigo dye, merocyanine dye, thiazine dye, acridine dye, oxazine dye, or other dye or polystyrene, polyvinyl acetate, polycarbonate, polyethylene, polypropylene, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, styrene-acrylonitrile copolymer, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetal, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, polyvinyl pyrrolidone, poly p-hydroxystyrene, and other polymeric materials may be mentioned.

[0024] Furthermore, the reflecting layer may have a protective layer formed on it. The material of the protective layer is not particularly limited so long as the layer protects the

reflecting layer from external force. As an organic substance, a thermoplastic resin, thermosetting resin, UV curing resin, etc. can be mentioned. A UV curing resin is desirable. On the other hand, as an inorganic substance, SiO_2 , SiN_4 , MgF_2 , SnO_2 etc. can be mentioned. Note that it is also possible to form this by dissolving a thermoplastic resin, thermosetting resin, etc. in a suitable solvent, coating the coating solution, and drying it. With a UV curing resin, the layer can be formed by coating the resin as it is or dissolving it in a suitable solvent to prepare a coating solution and coating the coating solution, then irradiating UV light to cure the resin. As the UV curing resin, for example, urethane acrylate, epoxy acrylate, polyester acrylate, or another acrylate resin can be used. These materials may be used alone or mixed together. There is nothing stopping forming not just one layer, but multiple layers.

[0025] As the method of forming the protective layer, in the same way as the recording layer, spin coating, casting, or other coating method or sputtering, chemical vapor deposition, or other method may be used. Among these, spin coating is preferable. The thickness of the protective layer is about 1 to 15 μm .

[0026]

[Mode of Operation] According to the present invention, by controlling the crystal particle size of the silver reflecting layer to a range of 200 to 600 \AA , an optical recording medium excellent in durability and excellent in recording/reproducing characteristics is provided.

[0027]

[Examples] Below, examples of the present invention will be shown, but the present invention is not limited to these.

[Example 1] 0.25 g of phthalocyanine dye shown in the following formula (1) (Formula 1) was dissolved in 10 ml of a coating

solution comprised of ethylcyclohexane plus 3% o-xylene to prepare a dye solution. The substrate used was a disk made of a polycarbonate resin, having a continuous guide groove, and having a diameter of 120 mm and a thickness of 1.2 mm. The substrate was spin coated with the dye solution by a speed of 1500 rpm and dried at 70°C for 2 hours to form a 100 nm recording layer.

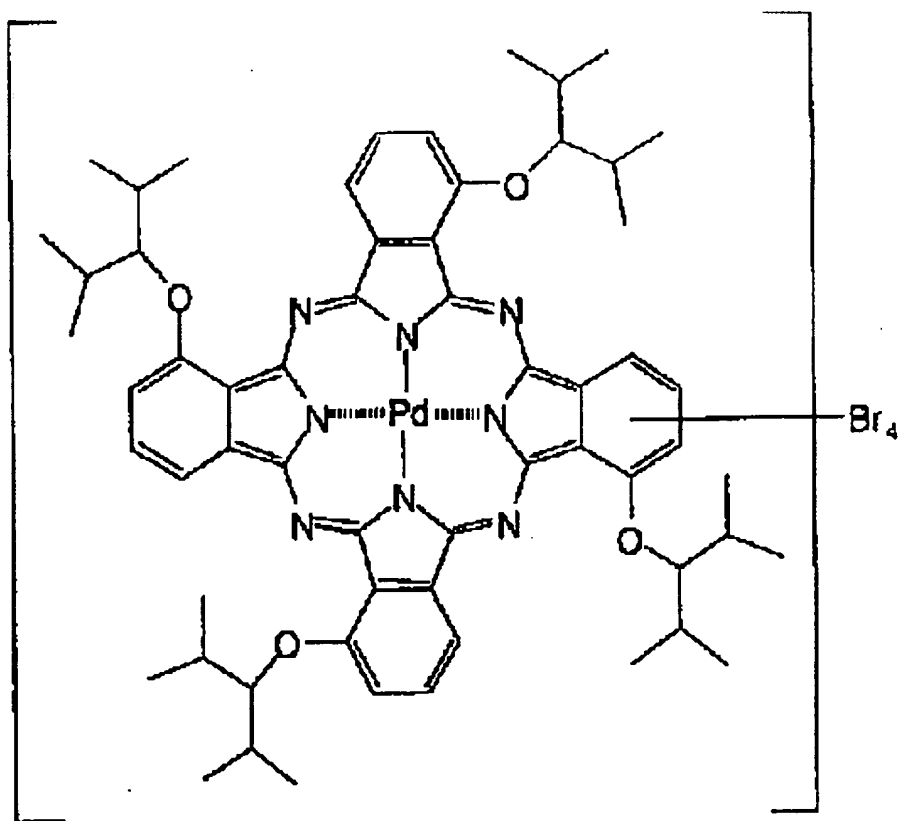
[0028] This recording layer then was formed on it with a silver reflecting layer of a thickness of 1000Å by DC magnetron sputtering using a Balzers sputtering apparatus. The sputtering conditions at this time were set as 5kW sputtering power and 5 mTorr sputter gas pressure. When observing the crystallized state of the silver reflecting layer at this time using a transmission electron microscope (TEM), the crystal particle sizes were distributed over a range of 200 to 600Å and the average crystal particle size was 510Å.

[0029] Furthermore, the reflecting layer was spin coated with the UV curing resin SD-17 (made by Dainippon Ink and Chemicals), then irradiated with UV rays to form a protective layer of a thickness of 6 µm. The thus prepared sample was recorded with an EFM signal using a commercially available CD writer (Philips CDD521). After recording, the error rate was measured using a Pulstec Industrial optical disk evaluation apparatus DDU-1000 and Kenwood CD decoder made (DR-3553).

[0030] This sample was subjected to a 80°C 85%RH humidity and heat test using a program thermohygrostat (HIFLEX-FX2200 made by ETAC) and the error rates (BLER) after 500, 1000, and 2000 hours were measured.

[0031]

[Formula 1]



[0032] [Comparative Example 1] Except for changing the sputter power to 0.5 kW, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. When observing the silver reflecting layer at this time by a TEM, the crystal particle sizes were distributed in a range of 700 to 1000Å and the average crystal particle size was 920Å. This medium was recorded with an EFM signal using a commercial CD writer in the same way as in Example 1 to measure the error rate. Moreover, an 80°C 85%RH humidity and heat resistance test was performed in the same way as in Example 1.

[0033] [Example 2] Except for using silver which contains 3 atm% of indium as an impurity, the same procedure was used as in Example 1 to produce an optical recording medium. When the silver reflecting layer at this time was observed by a TEM, the crystal particle sizes were distributed over a range of 100 to 500Å and the average crystal particle size was 390Å. This medium was recorded with an EFM signal using a commercial CD writer in the same way as in Example 1 to measure the error rate. Moreover, an 80°C 85%RH humidity and heat resistance test was performed in the same way as in Example 1.

[0034] [Comparative Example 2] Except for making the sputter power 1 kW and the thickness of the silver reflecting layer 2000Å, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. When observing the silver reflecting layer at this time by a TEM, the crystal particle sizes were distributed in a range of 1200 to 1600Å and the average crystal particle size was 1460Å. This medium was recorded with an EFM signal using a commercial CD writer in the same way as in Example 1 to measure the error rate. Moreover, an 80°C 85%RH humidity and heat resistance test was performed in the same way as in Example 1. The results are summarized in Table 1.

[0035]

[Table 1]

	Average crystal particle size	80°C 85% RH humidity and heat resistance test BLER (c/s)			
		0 hr	500 hrs	1000 hrs	2000 hrs
Ex. 1	510Å	<5	<5	<5	<5
Comp. Ex. 1	920Å	<5	480	1370	7450
Ex. 2	390Å	<5	<5	<5	<5
Comp. Ex. 2	1460Å	<5	990	4530	7450

[0036]

[Effect of the Invention] According to the present invention, by making the average crystal particle size of the silver reflecting layer within the range of 200 to 600Å, it is possible to provide an optical recording medium which has excellent durability and good recording/ reproducing characteristics.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[FIG. 1] Cross-sectional view of the layer configuration of an optical recording medium

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Recording layer
- 3 Light reflecting layer
- 4 Protective layer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-11799

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E
B 4 1 M 5/26			C 0 9 B 47/04	
C 0 9 B 47/04			C 2 3 C 14/06	N
C 2 3 C 14/06			B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-158147

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月19日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 柳町 昌俊

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 笹川 知由

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 広瀬 純夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

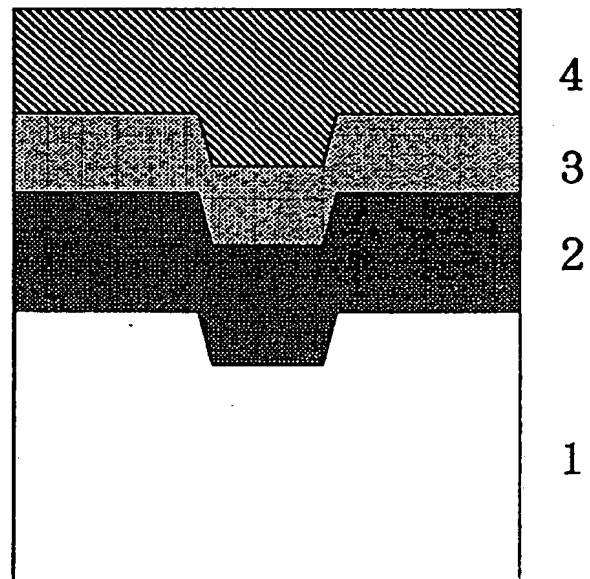
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 基板1上に少なくとも記録層2及び光反射層3が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【効果】 本発明によれば、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 記録層がフタロシアニン色素よりなる請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた請求項1または2記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体、特に光反射層を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、基板上に光反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク（以下、CDと略す）規格に対応した追記または記録可能なCD（CD-R）が提案されている【例えば、日経エレクトロニクス No.465, P.107, 1989年1月23日号】。この光記録媒体は図1に示すように、基板1上に記録層2、光反射層3、保護層4をこの順に形成されるものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射する。そこで記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ピットの形で情報を記録する。形成されたピットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光を検出することによりピットの情報を再生することができる。

【0003】一方、現在、音楽レコードに代わって利用されてきているコンパクトディスクやレーザーディスク等の再生専用光記録媒体は基板表面上に予め音楽情報がピットの形で記録されており、その基板上にAlやAu等の光反射層とそれを保護する保護層を形成した構造になっている。これは、基板表面のピット部分の代わりに記録層を設けている以外は追記または記録可能なCDと基本的に構造は同じである。記録された後のCD-Rは、再生専用のCDと同様に通常のCDプレーヤーで再生可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在、市販されているCD-Rは、通常、透明な基板上に有機色素からなる記録層、金属からなる光反射層、紫外線硬化樹脂からなる保護層をこの順に積層することにより作製される。光反射層としては、レーザー光の波長で吸収のある記録層が存在するために、通常、光反射層として高反射率のAuが用いられている。しかしながら、金は高価であるためコスト面で問題がある。一方、金に比べて安価で、且つ、金並の高反射率を有する銀や銅などの金属及びそれらを主成分とする合金を光反射層に用いた場合、光反射層の腐食による反射率低下やエラーの発生などによる特性の劣化が起こるために耐久性の優れたCD-Rの作製が困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決し、高耐久性を有する金を光反射層として使用したCD-Rと同等の耐久性を保持し、より安価な金属、特に銀を主成分とした光反射層を使用することにより、安価なCD-Rを提供することを目的とする。

【0006】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を提案するに至ったのである。即ち、この問題は以下の発明によって解決される。

(1) 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、金属反射層が銀を主成分とし、平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体、(2) 記録層がフタロシアニン色素よりなる(1)記載の光記録媒体、(3) 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた

(1)または(2)記載の光記録媒体である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の具体的構成について以下に説明する。本発明の光記録媒体は基板上に光反射層を有する。光記録媒体とは予め情報を記録されている再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、光反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は図1に示すような4層構造を有している。即ち、基板1上に記録層2が形成されており、その上に密着して光反射層3が設けられており、さらにその上に保護層4が光反射層3を覆っている。

【0008】本発明の基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0009】本発明における記録層としては、色素を含有することが好ましく、より好ましくは色素がフタロシアニン色素であり、特に置換基を有し、中心に金属原子をもつ有機溶媒に可溶性なフタロシアニン色素を用いるものである。この置換基としては、水素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、置換または無置換のアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、不飽和アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、不飽和アルキルチオ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、シリル基、アミノ基等が挙げられる。

【0010】前記置換基のより具体的な例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル

基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等の一級アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-プロピル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基、tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミノ基、tert-オクチル基等の三級アルキル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が、アリール基としては、フェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基、ブチルナフチル基、ノニルナフチル基等が、また、不飽和アルキル基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキセン基、オクテン基、ドデセン基、シクロヘキセン基、ブチルヘキセン基等が挙げられる。

【0011】また、これらのアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基はヒドロキシル基やハロゲン基等で置換されてもよく、また、酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記アルキル基、アリール基で置換されても良い。酸素を介して置換されているアルキル基やアリール基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、メトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が、硫黄を介して置換されているアルキル基やアリール基として

はメチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基、メチルチオフェニル基、ブチルチオフェニル基等が、窒素を介して置換されているアルキル基やアリール基としてはジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ジメチルアミノフェニル基、ジブチルアミノフェニル基等が挙げられる。一方、フタロシアニン色素の中心金属としては、2価の金属が好ましく、具体的には、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、Pb、Co、Pt、Cd、Ru等が挙げられる。また、バナジル基(VO)等の金属酸化物であってもよい。

【0012】また、上記フタロシアニン色素は必要に応じて、2種類以上のフタロシアニン色素を混合して用いてもよく、光吸収剤や燃焼促進剤、消光剤、紫外線吸収剤、接着剤、樹脂バインダー等の添加剤を混合あるいは置換基として導入してもよい。

【0013】ここにいう光吸収剤は、記録光の波長に吸収があり、フタロシアニン色素膜の感度を高めるためのものであり、有機色素が望ましい。例えば、ナフタロシアニン系色素、ボルフィリン系色素、アゾ系色素、ペンタメチンシアニン系色素、スクアリリウム系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などがよく用いられているが、中でもナフタロシアニン系色素は、吸収波長領域の面から特に望ましい。これらの色素は、さらに複数混合して用いることも可能である。

【0014】燃焼促進剤の例としては、金属系アンチノッキング剤である四エチル鉛、四メチル鉛などの鉛系化合物やシマントレン($Mn(C_5H_5)(CO)_3$)などのMn系化合物、また、メタロセン化合物である鉄ビスシクロペンタジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、Ti、V、Mn、Cr、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Zr、Lu、Ta、W、Os、Ir、Sc、Yなどのビスシクロペンタジエニル金属錯体を挙げられる。中でもフェロセン、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、チタノセン及びそれらの誘導体は良好な燃焼促進効果がある。鉄系金属化合物としては、メタロセンの他にギ酸鉄、シュウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフテン酸鉄、ステアリン酸鉄、酪酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチルアセトナート鉄錯体、フェナントロリン鉄錯体、ビスピリジン鉄錯体、エチレンジアミン鉄錯体、エチレンジアミン四酢酸鉄錯体、ジエチレントリアミン鉄錯体、ジエチレングリコールジメチルエーテル鉄錯体、ジホスフィノ鉄錯体、ジメチルグリオキシマート鉄錯体などのキレート鉄錯体、カルボニル鉄錯体、シアノ鉄錯体、アンミン鉄錯体などの鉄錯体、塩化第一、第二鉄、臭化第一、

第二鉄などのハロゲン化鉄、あるいは、硝酸鉄、硫酸鉄などの無機鉄塩類、さらには、酸化鉄などが挙げられる。ここで用いる鉄系金属化合物は有機溶剤に可溶で、且つ、耐湿熱性及び耐光性の良好なものが望ましい。特にアセチルアセトナート鉄錯体や鉄カルボニル錯体などは良好な溶解性が得られるという点で非常に好ましい。上記燃焼促進剤は、必要に応じて置換基を導入したり、複数混合したり、バインダー等の添加物質を加えてもよい。

【0015】これらの色素はスピンコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法、真空蒸着法等によって基板上に成膜される。本発明において、ピット部及びグルーブ部において特定の形状の色素膜を形成するためにはスピンコート法が最も適している。

【0016】スピンコート法においては色素を溶解あるいは分散させた塗布溶液を用いるが、この際溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例えば、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶剤は単独でも、あるいは2種類以上混合して用いてもよい。

【0017】フタロシアニン系色素膜の形成においては、上記塗布溶媒の中では、*n*-オクタン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなど、沸点が120~140℃程度の有機溶媒を単独で用いたり、あるいはこれらにジオキサンやキシレン、トルエン、プロピルシクロヘキサンなどを体積比率で0.1~10%程度混合した塗布溶剤がよく用いられる。

【0018】好ましい塗布条件としては、例えば、温度24℃±1℃の環境下で最初に低速回転(100~1000rpm)で1~10秒間色素溶液を塗布した後、直ちに同環境下で高速回転(2000~5000rpm)で10~60秒間乾燥すると均一な色素膜が形成できる。また、必要に応じて記録層は1層だけでなく複数の色素を多層形成させることもある。記録層の膜厚としては、およそ10~200nm程度である。

【0019】次に記録層の上に光反射層を形成する。本発明においては、光反射層に銀を主成分とした金属膜を用い、かつその銀の平均結晶粒径が200~600Å、好ましくは300~500Åにすることが好ましい。この粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)等で測定することができる。

【0020】銀反射層の結晶粒径が200Åより小さい場合、反射率が低くなり、再生不能になることがある。また、結晶粒径が600Åより大きい場合、80℃85%RHの耐湿熱性試験を行った場合、銀の凝集などによる欠陥が多数発生し、最悪の場合、再生不能になることがある。銀反射層の膜厚としては、700~1500Å、好ましくは800~1200Åの範囲内にあれば好適である。

【0021】反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、化学蒸着法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等による薄膜形成方法が挙げられる。中でもスパッタリング法は、最もよく用いられている手法である。銀反射層の結晶粒径は、銀の不純物の添加量や上記の成膜条件を適切に設定することにより制御することが可能である。

【0022】不純物としては、インジウム、ロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム、タングステン、銅、亜鉛、ニッケルから選ばれる金属を単独あるいは複数混合して添加してもよい。添加量としては、あまり大きくすると結晶粒径は小さくなるが、反射率は低下してしまうので、0.1~5atm%程度が好適である。なお、スパッタ電力を大きくするに従い、また、ガス圧を低くするに従い、結晶粒径は小さくなる傾向があるので適当なスパッタ電力やガス圧を実験的に容易に決定することができる。

【0023】また、反射率を高めるためや密着性をよくするために記録層と反射層の間に反射増幅層や接着層などの中間層を設けることもできる。中間層に用いられる材料としては再生光の波長で屈折率の大きいものが望ましい。例えば、無機材料としては、Si₃N₄、AlN、ZnS、ZnSとSiO₂の混合物、SiO₂、TiO₂、CeO₂、Al₂O₃、V₂O₅、ZnSe、Sb₂S₃などがあり、これらの材料を単独あるいは複数混合して用いてもよい。一方、有機材料としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ボルフィリン系色素、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などの色素やポリスチレン、ポリ酢酸ビ

ニル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、ポリパラヒドロキシスチレンなどの高分子化合物が挙げられる。

【0024】さらに、反射層の上に保護層を形成させることもできる。保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。UV硬化性樹脂が好ましい。一方、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけでなく多層膜にして用いてもいっように差し支えない。

【0025】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、このなかでもスピンコート法が好ましい。保護層の膜厚としては、1~15 μm 程度である。

【0026】

【作用】本発明によれば、銀反射層の結晶粒径を200~600 Åの範囲内に制御することにより、耐久性の優れた、しかも記録・再生特性の良好な光記録媒体を提供することが実現される。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】下記式(1)【化1】に示されるフタロシアニン色素0.25gをエチルシクロヘキサンに3%オキシレンを添加した塗布溶媒10mlに溶解し、色素溶液を調製した。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝を有する直径120mm ϕ 、厚さ1.2mmの円盤状のものをを用いた。この基板上に色素溶液を回転数1500rpmでスピンコートし、70℃2時間乾燥して、記録層100nmを形成した。

【0028】この記録層の上にバルザース社製スパッタ装置を用いてDCマグネトロンスパッタリング法により厚さ1000Åの銀反射層を形成した。このときのスパッタ条件は、スパッタ電力5kW、スパッタガス圧5m

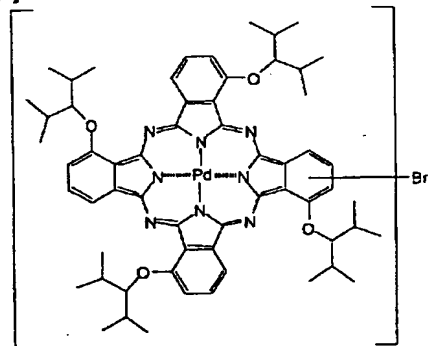
Torrに設定した。このときの銀反射層の結晶状態を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察したところ、結晶粒径が200~600Åの範囲内に分布しており、平均結晶粒径は、510Åであった。

【0029】さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線照射して厚さ6 μm の保護層を形成した。こうして作製したサンプルを市販のCDライター(フィリップス社製CDD521)を用いて、EFM信号を記録した。記録後、バルステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製CDデコーダー(DR-3553)を用いて、エラー率を測定した。

【0030】このサンプルをプログラム恒温恒湿器(ETAC製HIFLEX-FX2200)を用いて、80℃85%RH耐湿熱性試験を行い、500、1000、2000時間経過後のエラー率(BLER)を測定した。

【0031】

【化1】



【0032】【比較例1】実施例1において、スパッタ電力を0.5kWに変えること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が700~1000Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、920Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0033】【実施例2】実施例1において、3atm%のインジウムを不純物として含有する銀を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が100~500Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、390Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0034】【比較例2】実施例1において、スパッタ電力を1kW、銀反射層の膜厚を2000Åにすること

以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が1200～1600Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、1460Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラ

一率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。これらの結果を表1にまとめた。

【0035】

【表1】

	平均結晶粒径	80℃85%RH 耐湿熱性試験 BLER(c/s)			
		0hr	500hrs	1000hrs	2000hrs
実施例1	510Å	< 5	< 5	< 5	< 5
比較例1	920Å	< 5	480	1370	7450
実施例2	390Å	< 5	< 5	< 5	< 5
比較例2	1460Å	< 5	990	4530	7450

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、銀反射層の平均結晶粒径を200～600Åの範囲内にすることにより、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。

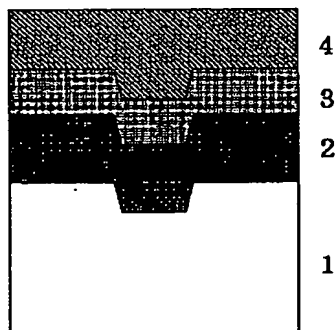
【図面の簡単な説明】

【図1】光記録媒体の層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

【図1】



BEST AVAILABLE COPY